

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08L 9/00, 63/00, C09J 163/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37554
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09732 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1999 (10.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 921.2 19. Dezember 1998 (19.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schuman-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: SHOCK-RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to compositions which are based on a copolymer with at least one glass transition temperature of -30°C or lower and groups which are reactive with epoxides or a reaction product of said copolymer with a polyepoxide and a reaction product of a polyurethane prepolymer and a polyphenol or aminophenol; at least one epoxide resin and optionally, latent hardeners. Said compositions are suitable for use as structural adhesives with good shock resistance at low temperatures. Adhesive joints formed with these compositions also have a very high shock peel resistance at low temperatures. Consequently, structural adhesive joints of this type can be used for crash resistant structures in vehicle construction.</p> (57) Zusammenfassung <p>Zusammensetzungen auf der Basis eines Copolymeren mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen oder ein Reaktionsprodukt dieses Copolymeren mit einem Polyepoxid sowie einem Reaktionsprodukt aus einem Polyurethan-Prepolymer und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie mindestens einem Epoxidharz und gegebenenfalls latenten Härtern eignen sich als Strukturklebstoffe mit guter Tieftemperatur-Schlagfestigkeit. Verklebungen mit diesen Zusammensetzungen weisen auch bei tiefen Temperaturen eine sehr hohe Schlagschälarbeit auf, so daß sich derartige Strukturverklebungen für Crash-resistente Strukturen im Fahrzeugbau zu verwenden sind.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Schlagfeste Epoxidharz-Zusammensetzungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Gemischen aus speziellen Dien-Copolymeren und Phenol-terminierten Polyurethanen oder Polyharnstoffen im Gemisch mit Epoxidharzen und/oder Addukte von Epoxidharzen an Dien-Copolymere und/oder das Polyurethan oder den Polyharnstoff als schlagfeste Epoxidharz-Klebstoffe mit besonders guten Tieftemperatureigenschaften, sowie reaktive, vorzugsweise einkomponentige Schmelzklebstoffe mit guter Tieftemperaturschlagfestigkeit.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis sind bekannt. Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang Epoxidklebstoffe eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa 80 bis 90°C erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa 100°C werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff

zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle Klebstoffe und Schmelzklebstoffe auf Basis von Epoxidharzen sind in ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit Ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tieferen Temperaturen platzen diese jedoch ab, so daß es bei dieser Beanspruchungsart der Klebefuge leicht zum Bindungsverlust kommt. Es hat daher bereits zahlreiche Vorschläge gegeben, Epoxidharze durch flexible Zusätze so zu modifizieren, daß ihre Sprödigkeit deutlich reduziert wird. Ein gängiges Verfahren beruht auf der Verwendung spezieller Kautschukaddukte an Epoxidharze, die als heterodisperse Phase in der Epoxidharzmatrix eingelagert sind, so daß die Epoxide schlagfester werden, diese Epoxidharz-Zusammensetzungen werden auch als „Toughened“ bezeichnet. Eine gängige, bekannte Modifizierung von Epoxidharzen der vorgenannten Art besteht in der Umsetzung eines Polybutadien-Co-Acrylnitrilcopolymers mit Carboxyl-Endgruppen mit einem Epoxidharz. Dieses Kautschuk-Epoxidaddukt wird dann in einem oder mehreren unterschiedlichen Epoxidharzen eindispersiert. Dabei muß die Reaktion des Epoxidharzes mit dem carboxylgruppenhaltigen Butadien-Acrylnitrilkautschuk so geführt werden, daß es nicht zu einer vorzeitigen

Aushärtung des Adduktes führt. Obwohl derartig modifizierte Epoxidharz-Zusammensetzungen in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den unmodifizierten Epoxidharzen darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Aus der EP-A-0 343 676 sind Klebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglykolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und dessen Glasübergangstemperatur größer oder gleich 70°C ist, wobei das Ge-

wichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymerteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich -30°C hat. Das Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C und ist aus Acrylat oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30 Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtingsagens haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren elastomeren Prepolymeren mit endständigen

Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Rißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

Die EP-A-0 308 664 macht keine Angaben darüber, ob die dort beschriebenen Zusammensetzungen für Klebstoffe mit guter Tieftemperatur-Schlagfestigkeit geeignet sind.

Die EP-A-0 353 190 beschreibt Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminoterminierten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz vor. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignet. Es werden keine Angaben darüber gemacht, ob die derart hergestellten Klebstoffe gute Tieftemperatur-Schlagfestigkeit aufweisen.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren linearen oder verzweigten Polyoxypyrylen mit Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypyrylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Klebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität aufweisen, eine erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen (unter 0°C) aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei sollen diese Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit bei hohen Temperaturen sowie der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Klebstoffe müssen darüber hinaus unmittelbar nach der Applikation und vor dem endgültigen Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben. Dazu müssen

die Klebstoff-Zusammensetzungen als Schmelzklebstoff, als hochviskoser, warm zu verarbeitender Klebstoff formulierbar sein. Eine andere Möglichkeit ist die Formulierung als Klebstoff, der durch eine thermische Vorreaktion im sogenannten „Rohbau-Ofen“ oder durch Induktionsheizung der Fügeteile geliert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung von Zusammensetzungen, die

- A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen sowie
 - B) ein Reaktionsprodukt aus einem Polyurethan-Prepolymer und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie
 - C) mindestens ein Epoxidharz enthalten
- als Strukturklebstoffe mit guter Tieftemperatur-Schlagfestigkeit.

Ein Strukturklebstoff im Sinne dieser Erfindung ist dabei ein Klebstoff, der bei einer Stahlverklebung mindestens eine Zugscherfestigkeit von 15 MPa bei Raumtemperatur besitzt und bei einer erhöhten Temperatur von 90°C immer noch eine Zugscherfestigkeit einer Stahlverklebung von mehr als 10 MPa gewährleistet. Eine gute Tieftemperatur-Schlagfestigkeit eines derartigen Klebstoffes ist dann gegeben, wenn die Schlagschälarbeit bei 2 m/sec nach ISO 11343 bei -20°C mindestens bei 5 J liegt.

Dabei können die Komponenten A), B) und C) jeweils auch Gemische von Verbindungen der angegebenen Art sein. Vorzugsweise werden die Komponenten A) und B) in separaten Reaktionen mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen umgesetzt und anschließend ggf. mit

weiteren Epoxidharzen, thermisch aktivierbaren Härtern und/oder weiteren Zusätzen gemischt.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente A) sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxylterminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Aufbaukomponente A) auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich -30°C haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine

Glasübergangstemperatur von mindestens 60 °C hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente A) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Die Komponente B) kann durch die nachfolgende Formel I dargestellt werden,



Dabei bedeuten

m = 1 oder 2,

n = 2 oder 3,

R¹ ein Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der funktionellen Gruppen (Hydroxyl- oder Amino-Gruppen),

R² = C₆- bis C₁₄-Alkyl, Aryl, Aralkyl (Rest eines Diisocyanates nach Entfernen der Isocyanatgruppen),

X, Y = -O-, -S- oder -NR⁴-, wobei R⁴ = H oder C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

R³ = ein carbocyclisch-aromatischer oder araliphatischer m + 1 wertiger Rest mit direkt an den aromatischen Ring gebundenen Gruppen Z und Z = -OH oder -NHR⁴ (Rest eines Polyphenols oder Aminophenols nach Entfernen der funktionellen Gruppen).

Dabei ist die Komponente B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin oder Di- oder Polyol und einem Diisocyanat. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Aminogruppen oder Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen wird dabei so gewählt, daß die Isocyanatgruppen im stöchiometrischen Überschuß sind, vorzugsweise beträgt dieser stöchiometrische Überschuß 1,5 bis 2 gegenüber den Aminogruppen oder Hydroxylgruppen. Das so entstandene Isocyanat-terminierte Polyurethan-Prepolymer wird dann mit einem Überschuß an Polyphenol oder Aminophenol so umgesetzt, daß das Reaktionsprodukt phenolische oder Amino-Endgruppen trägt. In dieses Reaktionsgemisch können zusätzlich noch Polyesterpolyole eingemischt werden. Das so entstandene Reaktionsgemisch wird in der Regel direkt mit den weiteren Zusammensetzungs-Bestandteilen wie der Komponente A) und weiteren Epoxyharzen vermischt, die Reaktionsmischung kann jedoch auch mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen so umgesetzt werden, daß ein Adduktionsprodukt mit terminalen Epoxidgruppen entsteht.

Für die Addition der Polyphenole oder Aminophenole können im Prinzip eine Vielzahl von Polyurethanprepolymeren verwendet werden, bevorzugt werden jedoch solche, die aus hydroxyterminierten oder aminotermierten Polyalkylenglykolen, insbesondere di- oder trifunktionelle hydroxyterminierte oder aminotermierte Polypropylenglykole, Polyethylenglykole oder Copolymere von Propylenglykol und Ethylenglykol sowie insbesondere auch Polytetramethylenglykole (Poly-THF). Außerdem sind auch aminotermierte oder hydroxyterminierte Polybutadiene als Aufbaukomponenten für die Polyurethanprepolymere geeignet. Die hydroxy- oder aminotermierten Polyalkylenglykole sowie die

entsprechenden Polybutadien-Derivate haben Molekulargewichte zwischen 400 und 5000.

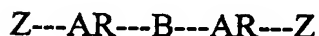
Als Di- oder Polyisocyanate zur Herstellung der Polyurethanprepolymere eignen sich prinzipiell alle in der Polyurethanchemie bekannten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanate.

Beispiele für geeignete aromatische Polyisocyanate sind: Alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-Diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren oder deren Mischungen mit höherfunktionellen Oligomeren (sogenanntes Roh-MDI). Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polyisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-Trimethyl-cyclohexan (Isophoron-Diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-Diisocyanat, hydriertes Xylylen-Diisocyanat (H_6 XDI), m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyisocyanate sind Hexan-1,6-Diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-Trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-Trimethylhexan, Butan-1,4-Diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI). Besonders bevorzugt sind dabei die aliphatischen, cycloaliphatischen oder auch araliphatischen Diisocyanate.

Die für das Reaktionsprodukt B) einzusetzenden Polyphenole oder Amino-phenole sind entweder aromatische Di- oder Trihydroxyverbindungen, die

sich von einem ein- oder mehrkernigen carbocyclisch-aromatischen Rest ableiten oder es sind die entsprechenden Amino-hydroxyverbindungen. Dabei können die aromatischen Ringe entweder kondensiert oder über Brückenglieder oder über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein.

Beispiele für die erstgenannten Verbindungen sind Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Isomere des Dihydroxynaphthalins (Isomeren-rein oder Mischung mehrerer Isomere) Isomere des Dihydroxyanthracens sowie die entsprechenden Amino-hydroxy-verbindungen. Die Polyphenole oder Aminophenole, die sich von carbocyclisch-aromatischen Verbindungen herleiten, deren aromatische Kerne über Brückenglieder verknüpft sind lassen sich durch die allgemeine Formel II darstellen:



(II)

worin Z die oben definierte Bedeutung hat,

AR steht für einen einkernigen aromatischen Rest, der ggf. durch Alkyl oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann.

B steht für das Brückenglied, dieses kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einer covalenten Bindung, $-CR^5R^6-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-COO-$, $-CONR^7-$ und SiR^8R^9- . Dabei bedeuten R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, $-CF_3$ oder C_1-C_6 Alkyl oder R^5 und R^6 bilden zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 7 Ring C-Atomen, R^8 und R^9 bedeuten C_1-C_6 -Alkyl. Dabei können die beiden Gruppierungen B und Z in der Formel II unabhängig voneinander in ortho-, meta- oder para-Stellung angeordnet sein. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl oder die Bisphenole A und/oder F.

Die in der Komponente B) gegebenenfalls enthaltenen Polyesterpolyole sind an sich bekannte Polyesterpolyole, wie sie in der Polyurethanchemie z. B. zur Herstellung von Schmelzklebstoffen verwendet werden.

Beispiele für derartige Polyesterpolyole sind Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren, wie Glutarsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure, Korksäure, 3,3-Dimethyl-Glutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Dimerfettsäure mit niedermolekularen difunktionellen Alkoholen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Dimerfettalkohol. Ggf. können die geeigneten Polyesterpolyole auch leicht verzweigt sein, d.h. zu ihrer Herstellung wurden untergeordnete Mengen einer Tricarbonsäure bzw. eines trifunktionellen Alkohols verwendet.

Als Epoxidharze für die Komponente C) bzw. für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung der Komponenten A) und B) eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxigruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-

Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung der Komponenten A) und B) werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 192.

Die Härte des reaktiven Klebstoffes im erkalteten Zustand, d. h. insbesondere nach dem Auftragen auf das zu fügende Substrat, aber vor der Aushärtung, hängt vom Kondensationsgrad und damit Molekulargewicht insbesondere der Komponente B) ab sowie vom Verhältnis von festem Epoxidharz zu flüssigem Epoxidharz. Je höher der Kondensationsgrad (und damit das Molekulargewicht) des Kondensationsproduktes B) ist und je größer der Anteil an festem Epoxidharz in der Zusammensetzung ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Klebstoff.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten A), B) und C) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanuguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoxymethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere

ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenden oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich einerseits als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert werden können als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe. Weiterhin können diese Klebstoffe als einkomponentige vorgeliebte Klebstoffe formuliert werden, im letztgenannten Fall enthalten die Zusammensetzungen entweder feinteilige thermoplastische Pulver wie z. B. Polymethacrylate, Polyvinylbutyral oder andere thermoplastische (Co)polymere oder das Härtungssystem ist so abgestimmt, daß ein zweistufiger Härtungsprozeß stattfindet, wobei der Gelierungsschritt nur eine teilweise Aushärtung des Klebstoffes bewirkt und die Endaushärtung im Fahrzeugbau z. B. in einem der Lackieröfen, vorzugsweise der KTL-Ofen, stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch als zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglykole (z. B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z. B. die flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente in zweikomponentigen Klebstoffformulierungen ausgehärtet werden.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungen können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen auch als Vergußmassen in der Elektro- oder Elektronikindustrie, als Die-Attach-Klebstoff in der Elektronik zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Matrix-Materialien für Verbundwerkstoffe wie z. B. faserverstärkte Verbundwerkstoffe.

Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsfeld der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind jedoch strukturelle Verklebungen im Fahrzeugbau.

Je nach Anforderungsprofil an den Klebstoff in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, Schlagschälfestigkeit oder Zugfestigkeit können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

- Komponente A): 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 6-20 Gew.-%
- Komponente B): 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%
- Komponente C): 10-60 Gew.-%, vorzugsweise 15-50 Gew.-%, wobei sich diese Komponente aus einem oder mehreren flüssigen und/oder festen Epoxidharzen zusammensetzt, wobei sie gegebenenfalls auch niedermolekulare Epoxide als Reaktivverdünner enthalten kann,
- Füllstoffe: 10-40 Gew.-%,
- Härterkomponente (für thermisch härtbare Einkomponentensysteme): 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 3-8 Gew.-%,
- Beschleuniger: 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%,
- Rheologie-Hilfsmittel (Thixotropiermittel): 0,5-5 Gew.-%.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, „Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau“, Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozeßbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trockungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosions- oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Eine möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis +90 °C als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu -40 °C ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den

verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ „Bonazinc“ oder „Granocoat“ im Coil-Coating-Verfahren-beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

Allgemeine Herstellung für die Komponente A)

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140 °C ein Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril) (Hycar CTBN 1300 X 13) mit einem etwa 10 molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion.

Allgemeine Herstellung für das Reaktionsprodukt B)

In einem rühr- und heizbaren Reaktionskessel wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 120°C etwa 1,85 Äquivalente des Diisocyanats vorgelegt und anschließend ein Äquivalent des Polyols bei 120°C zugetropft, die Reaktion wurde 3 Stunden bei 120°C fortgeführt. Das entstandene Isocyanat-terminierte Polyurethan-Prepolymer wurde anschließend mit einem stöchiometrischen Überschuß an Polyphenol umgesetzt, wobei das Polyphenol rasch dem Reaktionsgemisch zugegeben wurde. Die Reaktion wurde während einer weiteren Stunde bei 120°C fortgeführt. Anschließend wurde diesem Reaktionsgemisch ein flüssiges Polyesterpolyol zugemischt. Das so erhaltene Gemisch wurde zur Herstellung des Klebstoffes eingesetzt.

Allgemeine Herstellung des Klebstoffs

In einem Knetter wurden bei Raumtemperatur oder ggf. bei 80 °C die Komponenten A), B) sowie ein flüssiges Epoxidharz und ein festes Epoxidharz unter Zugabe der Füllstoffe, Härter, Beschleuniger und Rheologiehilfsmittel bis zur Homogenität gemischt und anschließend ggf. in noch warmem Zustand in die Lagerbehälter abgefüllt.

Beispiel 1

Gemäß der allgemeinen Herstellung für das Reaktionsprodukt B) wurde aus 66,3 Gewichtsteilen Poly-THF-2000 (Firma BASF), 10,3 Gewichtsteilen Hexamethyldiisocyanat, 8,4 Gewichtsteilen Resorcin und 15,0 Gewichtsteilen Dynacol 7250 (Polyester der Firma Hüls) die Komponente B) hergestellt.

Die Komponente A) wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz hergestellt. Es resultierte eine Zusammensetzung mit 40 % Butylkautschuk und einem Epoxyäquivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.

Beispiele 2-3

Aus den Komponenten B) gemäß Beispiel 1, der Komponente A) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyäquivalentgewicht 189), Füllstoffen, Dicyandiamid als Härter sowie Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel sowie gegebenenfalls dem thermoplastischen Polymerpulver wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Erfindungsgemäße Klebstoffe

Beispiel	2	3
Komponente B) aus Beispiel 1	17,5	17,5
Komponente A)	6,5	6,5

DGEBA-Harz flüssig	49,6	49,5
Wollastonit	17,5	14,5
Dicyandiamid	5,5	5,5
Fenuron	0,3	
Imidazol / DGEBA-Addukt		0,5
Polyvinylbutyral		3,0
Kieselsäure, hydrophob	3,0	3,0

Wollastonit Füllstoff

Kieselsäure: Cabosil TS 720 (Cabot)

In der Tabelle 2 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsge-
mäßigen Beispiele und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen
gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Ver-
gleichsversuches 1 handelt es sich um Betamate 1044/3 der Firma Gurit
Essex. Es wird angenommen, daß dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre
der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

Tabelle 2 Klebetechnische Eigenschaften

Beispiel	2	3	Vergleich 1
Impact -40°C [J]	13,1	9,6	3,3
Impact -20°C [J]	16,5	11,5	2,6
Impact 0°C [J]	19,6	13,7	4,4
Impact RT [J]	21,8	14,4	5,2
Impact 50°C [J]	22,7	16,9	5,7
Impact 90°C [J]	21,5	18,2	7,0
ZSF -40°C [Mpa]	40,8	40,4	18,9
ZSF RT [Mpa]	29,5	29,4	16,6
ZSF +90°C [Mpa]	18,3	16,5	13,2
500 h SST	27,8	24,4	15,2
1000 h SST	26,9	23,4	13,3

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/sec

RT: Raumtemperatur

ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283 auf Stahl 1403 1,5 mm dick

SST: Salzsprühtest nach DIN 50021

kohäsives Bruchbild 100%, wenn nicht anders angegeben

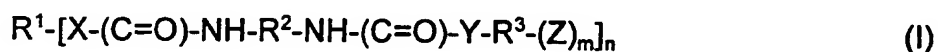
Wie aus diesen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, ist die Schlagschälarbeit gemäß ISO 11343 bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen um ein Mehrfaches höher als bei den Klebstoffen gemäß Stand der Technik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ist die Schlagschälarbeit der erfindungsgemäßen Klebstoffe deutlich besser als bei denen des Standes der Technik, ohne daß die Zugscherfestigkeit oder das Alterungsverhalten im Salzsprühtest darunter leidet.

Patentansprüche

1. Verwendung von Zusammensetzungen, die
 - A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen oder ein Reaktionsprodukt dieses Copolymeren mit einem Polyepoxid sowie
 - B) ein Reaktionsprodukt aus einem Polyurethan-Prepolymer und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie
 - C) mindestens ein Epoxidharz enthaltenals Strukturklebstoffe mit guter Tieftemperatur-Schlagfestigkeit.
2. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer der Komponente A) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
3. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer der Komponente A) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres oder ein Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeres ist.
4. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer der Komponente A) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)-acrylat-Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und das gegebenenfalls mit 0,01 bis 5 Gew.% eines di-olefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine Glas-

übergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

5. Verwendung der Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem Copolymer gemäß Anspruch 2 bis 4 eingesetzt wird.
6. Verwendung der Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) eine Verbindung gemäß nachfolgender Formel I ist,



wobei

$m = 1$ oder 2 ,

$n = 2$ oder 3 ,

R^1 ein Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der funktionellen Gruppen (Hydroxyl- oder Amino-Gruppen),

$R^2 = C_6$ - bis C_{14} -Alkyl, Aryl, Aralkyl (Rest eines Diisocyanates nach Entfernen der Isocyanatgruppen),

$X, Y = -O-$, $-S-$ oder $-NR^4-$, wobei $R^4 = H$ oder C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl,

$R^3 =$ ein carbocyclisch-aromatischer oder araliphatischer $m + 1$ wertiger Rest mit direkt an den aromatischen Ring gebundenen Gruppen Z und

Z = -OH oder -NHR⁴ (Rest eines Polyphenols oder Aminophenols nach Entfernen der funktionellen Gruppen nach Entfernen der Isocyanatgruppen),
bedeuten.

7. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 6 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.
8. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 6 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.
9. Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C)
D) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie
E) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.
10. Verwendung der Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau mit einer Schlagschälarbeit von mindestens 5 J bei -20°C nach ISO 11343.

11. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.
12. Zusammensetzung zur Verwendung als Klebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche
- D) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger,
 - E) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren
 - F) ein Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 5000 sowie
 - G) gegebenenfalls ein thermoplastisches Polymerpulver enthält.
13. Verfahren zum Härten der Komponenten A), B), C), D), E), gegebenenfalls F) sowie gegebenenfalls G) gemäß Anspruch 12 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80 und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.
14. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 12 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung
- Fügen der Bauteile
- gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung
- Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L9/00 C08L63/00 C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29 March 1989 (1989-03-29) page 1, line 5,24,25,30; claims 5,8 page 12, line 19	1-12
X	EP 0 338 985 A (CIBA GEIGY AG) 25 October 1989 (1989-10-25) page 6, line 54-56; claims 1-17; table 1	1-12
A	EP 0 449 776 A (CIBA GEIGY AG) 2 October 1991 (1991-10-02)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0308664 A	29-03-1989	BR 8804345 A	21-03-1989
		CA 1330143 A	07-06-1994
		DE 3864484 A	02-10-1991
		JP 1090233 A	06-04-1989
		JP 2632194 B	23-07-1997
		KR 9701714 B	14-02-1997
		US 5278257 A	11-01-1994
EP 0338985 A	25-10-1989	CA 1334700 A	07-03-1995
		DE 58907670 D	23-06-1994
		JP 2011616 A	16-01-1990
		JP 2724744 B	09-03-1998
		KR 9711633 B	12-07-1997
EP 0449776 A	02-10-1991	AU 638816 B	08-07-1993
		AU 7397091 A	03-10-1991
		CA 2039404 A	01-10-1991
		JP 6049179 A	22-02-1994
		US 5789482 A	04-08-1998
		ZA 9102361 A	24-12-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09732

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L9/00 C08L63/00 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29. März 1989 (1989-03-29) Seite 1, Zeile 5,24,25,30; Ansprüche 5,8 Seite 12, Zeile 19	1-12
X	EP 0 338 985 A (CIBA GEIGY AG) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) Seite 6, Zeile 54-56; Ansprüche 1-17; Tabelle 1	1-12
A	EP 0 449 776 A (CIBA GEIGY AG) 2. Oktober 1991 (1991-10-02)	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Kuzenko, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09732

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0308664 A	29-03-1989	BR 8804345 A	21-03-1989
		CA 1330143 A	07-06-1994
		DE 3864484 A	02-10-1991
		JP 1090233 A	06-04-1989
		JP 2632194 B	23-07-1997
		KR 9701714 B	14-02-1997
		US 5278257 A	11-01-1994
EP 0338985 A	25-10-1989	CA 1334700 A	07-03-1995
		DE 58907670 D	23-06-1994
		JP 2011616 A	16-01-1990
		JP 2724744 B	09-03-1998
		KR 9711633 B	12-07-1997
EP 0449776 A	02-10-1991	AU 638816 B	08-07-1993
		AU 7397091 A	03-10-1991
		CA 2039404 A	01-10-1991
		JP 6049179 A	22-02-1994
		US 5789482 A	04-08-1998
		ZA 9102361 A	24-12-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)